

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-116130

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

H01L 29/43

H01L 21/205

H01L 21/28

H01L 33/00

(21)Application number : 08-015228

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1996

(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI
ONO YOSHINOBU
TAKADA TOMOYUKI

(30)Priority

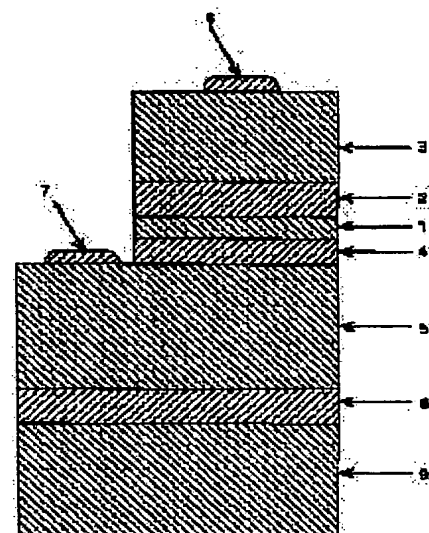
Priority number : 07 16651	Priority date : 03.02.1995	Priority country : JP
07 78671	04.04.1995	JP
07205954	11.08.1995	JP

(54) III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURE AND LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a III-V compound semiconductor with very few defects and high quality and its manufacturing method and, further, a light emitting device consisting of the compound semiconductor.

SOLUTION: After trimethyl Ga and NH₃ are supplied onto the mirror-polished C surface of a sapphire substrate 9 at a substrate temperature of 550° C and a GaN buffer layer 8 is formed, the substrate temperature is elevated to 1100° C and silane is supplied to build up an Si-doped n-type GaN layer 5 and, further, nondoped GaN layer 4 is formed at the same temperature. Then the substrate temperature is lowered to 780° C and an In_{0.3}Ga_{0.7}N light emitting layer 1 is built up by using TEG, TMI and NH₃. Further, after TEG, TEA and NH₃ are supplied at the same temperature and a Ga_{0.8}Al_{0.2}N protective layer 2 is formed, the substrate temperature is elevated to 1100° C and an Mg-doped GaN layer 3 is built up. After the III-V compound semiconductor is taken out from a furnace and subjected to a heat treatment in an N₂ atmosphere and the GaN layer 3 is converted into a low resistance p-type layer, positive and negative side electrodes 6 and 7 are formed to obtain a light emitting device emitting clear blue light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3064891

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$, The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$), General formula $\text{Ga}_x''\text{Al}_y''\text{N}$ (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) The 3-5 group compound semiconductor with which it has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less.

[Claim 2] The 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ The 3-5 group compound semiconductor with which it has the structure which comes to carry out a laminating, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less.

[Claim 3] The 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a'\text{Al}_b'\text{N}$ (however, $a'+b'=1$, $0 < a' < 1$, $0 < b' < 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ The 3-5 group compound semiconductor with which it has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less.

[Claim 4] The 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a'\text{Al}_b'\text{N}$ (however, $a'+b'=1$, $0 < a' < 1$, $0 < b' < 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$, The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$), General formula $\text{Ga}_x''\text{Al}_y''\text{N}$ (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) The 3-5 group compound semiconductor with which it has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less.

[Claim 5] The 3-5 group compound semiconductor according to claim 1 or 4 with which thickness of the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$) is characterized by 50A or more being 1 micrometer or less.

[Claim 6] Each concentration of each element of Si, germanium, Zn, Cd, and Mg which are contained in the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ is 1×10^{19} - /cm³. Claims 1, 2, 3, and 4 characterized by being the following, or 3-5 group compound semiconductor given in five.

[Claim 7] The concentration of Mg contained in the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$) is 10^{19} - /cm³. 3-5 group compound semiconductor according to claim 1, 4, or 5 characterized by being the following.

[Claim 8] After growing up the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ General formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ After growing up this 1st layer in the growth approach of the 3-5 group compound semiconductor who grows up the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al_y' N (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) at the temperature exceeding 1000 degrees C, The manufacture approach of the 3-5 group compound semiconductor characterized by growing up the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$) at the temperature of 1000 degrees C or less before growing up this 3rd layer.

[Claim 9] The light emitting device characterized by using the 3-5 group compound semiconductor of a publication for either of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a 3-5 group compound semiconductor, its manufacture approach, and a light emitting device.

[0002]

[Description of the Prior Art] The 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0<z<1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ as an ingredient of light emitting devices, such as ultraviolet or blue light emitting diode or an ultraviolet or blue laser diode, is known. Hereafter, x in the above-mentioned general formula, and y and z may be described as In concentration, Ga concentration, and aluminum concentration, respectively. Since, as for 10% or more of thing, In concentration can adjust the luminescence wavelength in a visible region according to In concentration with this 3-5 group compound semiconductor, it is important for a display application. By the way, there were the following big problems in this 3-5 group compound semiconductor on the occasion of the utilization of a light emitting device which used this. That is, it is the problem of the thermal stability of this 3-5 group compound semiconductor that there is no suitable substrate which can be used for the crystal growth of this 3-5 group compound semiconductor in the 1st, and the 2nd. This point is explained in detail below. First, although it is tried for this 3-5 group compound semiconductor to form membranes on various substrates, such as sapphire, GaAs, and ZnO, since a lattice constant and chemical property differ from this 3-5 group compound semiconductor greatly, the 1st problem is that the crystal of high quality is not obtained enough. For this reason, to obtain the crystal excellent in first growing up the crystal of GaN with which a lattice constant and chemical property bear a strong resemblance to this 3-5 group compound semiconductor, and growing up this 3-5 group compound semiconductor on this is tried (JP,55-3834,B). However, a gap of the lattice constant of this 3-5 group compound semiconductor and GaN becomes large as In concentration increases even in this case, crystallinity falls, and it is known that a defect will increase. Therefore, it was difficult to manufacture this 3-5 group compound semiconductor of a quality and high InN mixed-crystal ratio.

[0003] It is known that what contains In in the 2nd among these compound semiconductors has quite low decomposition temperature compared with what does not contain In. For example, although at least 1000 degrees C or more of GaN, AlN, and its mixed crystal are comparatively stable, the pyrolysis temperature of InN is about 600 degrees C. For this reason, although the compound semiconductor containing In is based also on In presentation, degradation of a crystal arises at the temperature exceeding 1000 degrees C generally, and a defect increases.

[0004] By the way, for light emitting device production which can be driven by the low battery, it is required to insert a barrier layer in the current impregnation layer of p mold and n mold. It is known for this compound semiconductor to it being easy to produce the thing of n mold that it is very difficult to produce the thing of p mold.

[0005] Moreover, in order to obtain high p mold conduction, after treatment, such as heat annealing treatment and electron-beam-irradiation processing, may have effectiveness in the layer which doped the acceptor mold impurity. These processings can expect high effectiveness, when the layer which doped the acceptor mold impurity is generally exposed to a front face. For this reason, as for the current impregnation layer of p mold, growing up after a barrier layer is desirable. Furthermore, although In is not included to the thing containing In, it is known for this compound semiconductor that that the direction indicates p mold conduction to be easily will be obtained. So, $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ (however, $x+y=1$, $0<x<1$, $0<y<1$) which does not contain In is used for the current impregnation layer of p mold. However, in order to obtain this $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ which shows good p mold conduction, it is required to make it grow up at the temperature exceeding 1000 degrees C. For this reason, while growing up this $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ of p mold at the temperature exceeding 1000 degrees C, the problem that the barrier layer containing In will deteriorate was.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After growing up the 3-5 group compound semiconductor of high quality with few defects, and the layer containing In, even if this invention grows up GaAlN which doped p mold impurity at the temperature exceeding 1000 degrees C, it does not degrade the layer containing In, and it is to offer the manufacture approach of a 3-5 group compound semiconductor which shows a good luminescence property, and the light emitting device which shows the good luminescence property using this 3-5 group compound semiconductor further.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons have a specific laminated structure variously about a 3-5 group compound semiconductor as a result of examination. And by making into a specific film the layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0<z<1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ It resulted that the thermal resistance of this compound semiconductor layer improved in a header and this invention by

growing up that the 3-5 group semiconducting crystal of high quality with few defects is obtained, and the layer containing In, and then growing up a GaAlN layer as a protective layer at low temperature comparatively.

[0008] Namely, the 1st layer which this invention becomes from the 3-5 group compound semiconductor expressed with the [1] general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$, The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x \text{Al}_y \text{N}$ (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), General formula Ga_x the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y ' N (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) It has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and the 3-5 group compound semiconductor whose thickness of this 1st layer is 5A or more 90A or less is started.

[0009] Moreover, the 5th layer which this invention becomes from the 3-5 group compound semiconductor expressed with the [2] general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ It has the structure which comes to carry out a laminating, and the 3-5 group compound semiconductor whose thickness of this 1st layer is 5A or more 90A or less is started.

[0010] Furthermore, the 5th layer which this invention becomes from the 3-5 group compound semiconductor expressed with the [3] general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ It has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and the 3-5 group compound semiconductor whose thickness of this 1st layer is 5A or more 90A or less is started.

[0011] The 5th layer which this invention becomes from the 3-5 group compound semiconductor expressed with the [4] general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$, The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x \text{Al}_y \text{N}$ (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), General formula Ga_x the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y ' N (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) It has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and the 3-5 group compound semiconductor whose thickness of this 1st layer is 5A or more 90A or less is started.

[0012] This invention Moreover, the [5] general formula $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ After growing up the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with ($x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$), [however,] General formula Ga_x After growing up this 1st layer in the growth approach of the 3-5 group compound semiconductor who grows up the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y ' N (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) at the temperature exceeding 1000 degrees C, Before growing up this 3rd layer, the manufacture approach of the 3-5 group compound semiconductor who grows up the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x \text{Al}_y \text{N}$ (however, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) at the temperature of 1000 degrees C or less is started.

[0013] and this invention — [6] — the light emitting device using such a 3-5 group compound semiconductor is started. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The 5th layer which the 3-5 group compound semiconductor of this invention becomes from the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$, It has the structure the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less. When the thickness of this 1st layer is smaller than 5A, or was larger than 90A and it considers as a light emitting device using this compound semiconductor, since luminous efficiency is not enough, it is not desirable.

[0015] The 1st layer can be made to emit light on wavelength which is different from the band gap of the 1st layer with doping an impurity. Since this is luminescence from an impurity, it is called impurity luminescence. In impurity luminescence, luminescence wavelength is decided with the presentation of 3 group element of the 1st layer, and an impurity element. In this case, in the light emitting device for a display, 5% or more of In concentration of the 1st layer is desirable. When In concentration is smaller than 5%, most light which emits light is ultraviolet rays, and since they cannot sense sufficient brightness for a naked eye, they are not desirable. Luminescence wavelength becomes long as In concentration is increased, and luminescence wavelength can be adjusted from purple to blue and green. As an impurity suitable for impurity luminescence, 2 group element is desirable. In 2 group element, when Mg, Zn, and Cd are doped, since luminous efficiency is high, it is suitable. Especially Zn is desirable. The concentration of these elements is 10¹⁸–10²²/cm³. It is desirable. The 1st layer may dope Si or germanium to coincidence with these 2 group elements. the desirable density range of Si and germanium — 10¹⁸–10²²/cm³ it is .

[0016] In impurity luminescence, generally, an emission spectrum becomes broadcloth. For this reason, when high color purity is required, or when it is required for the narrow wavelength range to centralize luminescence power, band edge luminescence is used. In order to realize the light emitting device by band edge luminescence, the amount of the impurity contained in the 1st layer must be stopped low. Specifically, each concentration of each element of Si, germanium, Zn, Cd, and Mg is 10¹⁹–/cm³. The following is desirable still more desirable and it is 10¹⁸–/cm³. [0017] which is the following In band edge luminescence, luminescence wavelength is decided by the presentation of 3 group element of the 1st layer.

When making light emit by the visible region, 10% or more of In concentration is desirable. When In concentration is smaller than 10%, most light which emits light is ultraviolet rays, and cannot sense sufficient brightness for a naked eye. Luminescence wavelength becomes long as In concentration is increased, and luminescence wavelength can be adjusted from purple to blue and green.

[0018] Thermal stability may not be enough although the 1st layer of above-mentioned structure has the crystallinity of high quality. According to the layer structure described below, growth after the following layer can be performed without receiving degradation with the 1st thermal layer, and the light emitting device of still higher luminous efficiency can be manufactured. Namely, the 3-5 group compound semiconductor of this invention The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$, The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$), General formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ It has the structure the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y'' N (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less. The thickness of this 1st layer has 10A or more desirable 80A or less.

[0019] The thickness of the 2nd layer has 50A or more desirable 1 micrometer or less. It is 70A or more 5000A or less still more preferably. When thickness is smaller than 50A, the thermal resistance of the 1st layer is not enough, and when degradation is component-sized finally [a lifting and when larger than 1 micrometer] during membrane formation of the 3rd layer, since sufficient luminescence reinforcement is not obtained, it is not desirable.

[0020] The concentration (x'') of aluminum of the 2nd layer has desirable $0.05 \leq x''$ in respect of the thermal stability of a barrier layer. However, as range where there is an inclination which electric resistance increases in as aluminum concentration becomes high, and the electric resistance of a component does not become high especially, $x'' \leq 0.5$ are desirable. The range of still more desirable aluminum concentration is $0.1 \leq x'' \leq 0.45$. As for the 2nd layer, it is desirable from a viewpoint of electrical characteristics that it is p mold. In order for the 2nd layer to show p mold, it is necessary to dope acceptor impurity to high concentration. As an acceptor mold impurity, 2 group element is specifically mentioned. Among these, Mg and Zn are desirable and Mg is still more desirable. However, in order for the 2nd layer to show p mold conduction, in the 2nd layer, it is $10^{20}\text{-}/\text{cm}^3$. Although it is desirable that the high-concentration acceptor mold impurity more than extent is doped, when the 2nd layer contains an impurity in high concentration, crystallinity falls and the property as a component may be worsened on the contrary. In such a case, it is necessary to make high impurity concentration low. As range of high impurity concentration in which crystallinity is not reduced, it is $10^{19}\text{-}/\text{cm}^3$ preferably. It is $10^{18}\text{-}/\text{cm}^3$ still more preferably hereafter. It is the following.

[0021] p type layer prepared in the topmost part may be further formed into low resistance by annealing treatment after growth. n electrode can be prepared in the part which removed partially this p type of the 3rd layer, the 2nd layer, and the 1st layer by etching, was made to expose n type layer, and was exposed, and p electrode can be directly prepared in the 3rd layer of p mold, it can consider as a light emitting device, and the target luminescence can be obtained by passing a current to the forward direction through these electrodes. About the layer of the 1st 3-5 group compound semiconductor, it is the same as that of the above.

[0022] The example of the structure of the light emitting device using the 3-5 group compound semiconductor of this invention is shown in drawing 1 and drawing 2. Growing up the 2nd layer which drawing 1 grows the 1st layer on the 5th layer, and has a bigger band gap than the 1st layer on the 1st layer, the 5th layer is the example which grew the 3rd different conductive layer further. It is formed in the 5th layer and 3rd layer, a current flows by applying an electrical potential difference to two electrodes, and an electrode emits light in the 1st layer. Drawing 2 gives conductivity which is different from the 5th layer in the 2nd layer. Light is emitted by applying an electrical potential difference like the example of drawing 1. It is common to use the 5th layer as n mold and to use the 3rd layer as p mold in the example of drawing 1. from the ease of crystal growth. In the example of drawing 2 without the 3rd layer, the 2nd layer is p mold.

[0023] Here, since the impurity is doped by high concentration, as for the 5th layer of n mold, crystallinity may be falling. In such a case, when the 5th layer and 1st layer of n mold have touched directly, luminous efficiency and electrical characteristics may fall. Then, such a problem may be able to be reduced by preparing the 4th layer with low high impurity concentration between the 5th layer of n mold, and the 1st layer. This example is shown in drawing 3.

[0024] Namely, the 3-5 group compound semiconductor of this invention The 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$) $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a'\text{Al}_b'\text{N}$ (however, $a'+b'=1$, $0 \leq a' \leq 1$, $0 \leq b' \leq 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer, The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ When Si is used as an n mold impurity with which it has the structure which comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5A or more being 90A or less. The concentration of desirable Si in the 4th layer with this low high impurity concentration is $10^{17}\text{-}/\text{cm}^3$ preferably to $10^{18}\text{-}/\text{cm}^3$ and a pan. It is the following. Moreover, the range of desirable thickness is 10A or more 1 micrometer or less, and is 20A or more 5000A or less still more preferably. When thickness is smaller than 10A, when [which is not enough] larger than 1 micrometer, since the effectiveness reduces electrical characteristics, it is not desirable.

[0025] The 3-5 group compound semiconductor which can offer the light emitting device which has still higher luminous efficiency is mentioned combining the laminated structure of the 3-5 group compound semiconductor of this invention described until now. Namely, the 3-5 group compound semiconductor of this invention The 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$) $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$, The 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_a'\text{Al}_b'\text{N}$ (however,

$a'+b'=1$, $0 \leq a' \leq 1$, $0 \leq b' \leq 1$) with high impurity concentration smaller than this 5th layer. The 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 \leq z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$. The 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$). General formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ has the structure the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y ' N (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) comes to carry out a laminating to this order, and thickness of this 1st layer is characterized by 5Å or more being 90Å or less. By using the 3-5 group compound semiconductor which consists of these at least five layers, the light emitting device which has the outstanding luminous efficiency is obtained. The example of the laminated structure of this light emitting device is shown in drawing 3. In addition, in the example of the light emitting device shown in drawing 1, drawing 2, and drawing 3, although a luminous layer is one layer, the layer which functions as a luminous layer may be the laminated structure of two or more layers. As a concrete laminated structure which functions as a luminous layer, the so-called multiplex quantum well structure where the laminating of two or more luminous layers was carried out to the layer with a larger band gap than this is mentioned. Si, SiC, sapphire, etc. can be used as a substrate for 3-5 group compound semiconductors of this invention. When using these substrates, this crystalline high compound semiconductor can be grown up by growing up at low temperature first considering AlN, GaN, the compound semiconductors that are expressed with a general formula (however, $s+t=1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$) $\text{Ga}_s\text{Al}_t\text{N}$, or these laminated structures as a buffer layer, and then growing up the 3-5 group compound semiconductor of this invention on a substrate. In addition, in the semi-conductor of this invention, in order to confine a charge in the 1st layer efficiently, it is desirable that the band gap of two layers which touch the 1st layer is larger than the 1st layer 0.1eV or more. It is 0.3eV or more still more preferably.

[0026] as the manufacture approach of the 3-5 group compound semiconductor of this invention — molecular beam epitaxy (it may be hereafter described as MBE) — law and organic metal vapor growth (it may be hereafter described as MOVPE) — law and hydride vapor growth (it may be hereafter described as HVPE) — law etc. is mentioned. in addition, MBE — the gas source molecular beam epitaxy (it may be hereafter described as GSMBE) which is the approach of supplying nitrogen gas, ammonia, and other nitrides by the gaseous state as a nitrogen raw material when using law — generally law is used. In this case, a nitrogen raw material may be hard to be incorporated during a crystal of a nitrogen atom with inactive chemically. In that case, the incorporation effectiveness of nitrogen can be raised by exciting a nitrogen raw material by microwave etc., making it an active state and supplying.

[0027] In the case of the MOVPE method, the following raw materials can be used. As a raw material of 3 group element, it may be described as trimethylgallium [(CH₃)₃Ga and Following TMG.] It may be described as triethylgallium [(C two H₅)₃Ga and Following TEG.] The trialkyl gallium expressed with general formula R₁ R₂ R₃ Ga (here, R₁, R₂, and R₃ show a low-grade alkyl group.) of **, it may be described as triethylaluminum [(C two H₅)₃ aluminum and Following TEA.] It may be described as triisobutylaluminum [i-(C four H₉)₃ aluminum and Following TEA.] It may be described as general formula R₁ R₂ R₃ aluminum (here, R₁, R₂, and R₃ are the same definitions as the above.) of **, trimethylindium [(CH₃)₃In, and Following TMI.] The trialkyl indium expressed with general formula R₁ R₂ R₃In(s) (here, R₁, R₂, and R₃ are the same definitions as the above.), such as triethylindium [(C two H₅)₃In], is mentioned. these are independent — or it is mixed and used.

[0028] Next, as 5 group raw materials, ammonia, hydrazine, methylhydrazine, 1, and 1-dimethylhydrazine, 1, 2-dimethylhydrazine, tert butylamine, ethylenediamine, etc. are mentioned. these are independent — or it is mixed and used. Among these raw materials, since ammonia and a hydrazine do not contain a carbon atom in a molecule, contamination of the carbon to the inside of a semi-conductor is suitable for them few. When growing up the 3-5 group compound semiconductor of this invention by the MOVPE method, a growth pressure has 0.001 or more desirable atmospheric pressures less than per atmospheric pressure. When a growth pressure is higher than one atmospheric pressure, the utilization ratio of a raw material may be low, and the homogeneity of the thickness of the growth film may fall. Although the homogeneity of thickness improves as a growth pressure becomes low, even if smaller than 0.001 atmospheric pressures, there is no effectiveness in homogeneous improvement not much, and crystallinity may fall on the contrary. Furthermore, the range of a desirable growth pressure is 0.01 or more atmospheric pressures less than per atmospheric pressure.

[0029] After growing up the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 \leq z < 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ especially the following General formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ The growth approach of the 3-5 group compound semiconductor who grows up the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with 'Al y ' N (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$) at the temperature exceeding 1000 degrees C is explained. After growing the 1st layer, before the manufacture approach of the 3-5 group compound semiconductor of this invention grows up the 3rd layer, it is characterized by growing up the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$) at the temperature of 1000 degrees C or less. When forming membranes by the MOVPE method, as for growth of the 2nd and 3rd layers, it is desirable to carry out in the ambient atmosphere which does not contain hydrogen. When it is made to grow up in the ambient atmosphere containing hydrogen, the 1st layer deteriorates and the component of a good property cannot be produced.

[0030] Here, the growth temperature of the 2nd aforementioned layer is 1000 degrees C or less, and it is desirable that it is [400 degrees-C or more] 1000 degrees C or less. It is 500 degrees C or more 900 degrees C or less still more preferably. When membrane formation temperature is too high, the 1st layer which is a barrier layer does not show the luminescent color from which degradation is expected from the presentation of each element in a barrier layer during membrane formation of the 2nd layer when it finally considers as a light emitting device, a lifting and, or the problem that luminescence reinforcement is not enough etc. arises. Moreover, when membrane formation temperature is too low, a

membrane formation rate becomes small and is not practical.

[0031] As for the thickness of the 1st layer, in the manufacture approach of this 3-5 group compound semiconductor, it is desirable that it is [5A or more] 500A or less. When using as a light emitting device especially with large luminescence reinforcement, it is desirable that it is [5A or more] 90A or less. When thickness is smaller than 5A, or was larger than 500A and it considers as a light emitting device using this compound semiconductor, since luminous efficiency is not enough, it is not desirable.

[0032]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these.

The light emitting device of the structure shown in example 1 drawing 3 was produced. Hereafter, it explains based on drawing 3. Here, the 3-5 group compound semiconductor layer was produced by metal-organic chemical vapor deposition. In addition, the silane (SiH₄) diluted with nitrogen in order to dope Si as an n mold dopant may be described as bis (cyclopentadienyl) magnesium [(C five H₅)₂ Mg and following Cp₂ Mg, in order to dope Mg as a p mold dopant.] ***** Organic washing was carried out and the thing 9 which carried out mirror polishing of the C side of sapphire as a substrate was used. First, hydrogen was made into carrier gas, hydrogen chloride gas was supplied at 1100 degrees C, and cleaning of a fission reactor and a substrate was performed. After cleaning termination, at the substrate temperature of 550 degrees C, TMG and ammonia were supplied and the buffer layer 8 of GaN of 500A of thickness was formed. Next, substrate temperature was raised to 1100 degrees C, TMG, ammonia, and silane gas were supplied, 1x10¹⁹/of n mold carrier concentration cm 3 and the GaN layer 5 of about 3 micrometers of thickness which doped Si were grown up, and 1500A grew the GaN layer 4 of a non dope at the still more nearly same temperature. The membrane formation rate of Si dope layer and a non dope layer was a part for part 200A/for 1000A/respectively.

[0033] Next, substrate temperature was lowered to 785 degrees C, carrier gas was changed to nitrogen, 4slm supply of TEG, TMI, and the ammonia was carried out 0.08 sccm 0.04 sccms, respectively, and In_{0.3} Ga_{0.7}N layer 1 which is a luminous layer was grown up for 70 seconds. Furthermore, at the same temperature, 4slm supply of TEG, TEA, and the ammonia was carried out 0.008 sccm 0.032 sccms, respectively, and the Ga_{0.8} aluminum_{0.2} N layer 2 which is a protective layer was grown up for 10 minutes. However, slm and sccm are the units of a gaseous flow rate, 1slm shows that the gas of the weight which occupies volume of 1l. per minute and by reference condition is flowing, and 1000sccm is equivalent to 1slm. In addition, since the growth rate for which it asked on the same conditions about this two-layer thickness from the thickness of the longer layer which carried out time amount growth is a part for part 30A/for 43A/, the thickness called for from the above-mentioned growth time amount is calculable with 50A and 300A, respectively.

[0034] Next, substrate temperature was raised to 1100 degrees C, and after supplying Cp₂ Mg and ammonia and performing the empty sink process for 40 seconds, 5000A grew the GaN layer 3 which supplied TMG, Cp₂ Mg, and ammonia and doped Mg. After taking out the 3-5 group compound semiconductor sample produced by the above from a fission reactor, 800 degrees C and 20-minute annealing treatment were performed in nitrogen, and the GaN layer which doped Mg was used as p type layer of low resistance. In this way, the electrode was formed in the obtained sample with the conventional method, and it was referred to as LED. aluminum was used as a nickel-Au alloy and an n electrode as a p electrode. When the current was passed to this LED in the forward direction, clear blue luminescence with a luminescence wavelength of 4570A was shown. It was 20mA brightness 1200mcd.

[0035] The light emitting device of the structure shown in example 2 drawing 1 was produced. Hereafter, it explains based on drawing 1. a gallium nitride system semi-conductor — MOVPE — it was produced by the vapor growth by law. The substrate carried out organic washing and used what carried out mirror polishing of the sapphire C side. Growth heated the substrate at 1100 degrees C in hydrogen first, and carried out gas phase etching of a fission reactor, a susceptor, and the substrate by HCl gas in this condition. After stopping HCl gas, the substrate was further cleaned at 1100 degrees C among hydrogen. Next, after forming 500A of GaN(s) with TMG and ammonia at 600 degrees C as a buffer layer, the GaN layer 5 which doped Si at 1100 degrees C, using a silane (SiH₄) as TMG, ammonia, and a dopant was formed by the thickness of 3 micrometers.

[0036] After lowering the temperature to 800 degrees C, carrier gas was changed into nitrogen from hydrogen, and 300A grew the layer 2 of 60A and Ga_{0.8} aluminum_{0.2} N in In_{0.17}Ga_{0.83}N layer 1 using TEG, TMI, and TEA. Next, the temperature up of the temperature may be carried out to 1100 degrees C, and it may be described as MCp₂ Mg as TMG, ammonia, and a dopant bis-methylcyclopentadienyl magnesium [(CH₃ C five H₄)₂ Mg and the following.] 5000A grew the layer 3 of GaN which doped ***** Mg. The substrate was taken out after growth termination and it heat-treated at 800 degrees C among nitrogen. Thus, according to the conventional method, the electrode was formed and the obtained sample was set to LED. aluminum was used as a nickel-Au alloy and an n electrode as a-p electrode. When the 20mA current was passed to this LED in the forward direction, clear blue luminescence was shown and brightness was 120mcd (s).

[0037] Although the sample came out in part very much and blue luminescence was shown when LED was produced like the example 2 and the same evaluation as an example 2 was performed, if it removed having made thickness of an example of comparison 1InGaN layer into 100A, brightness is 10 or less mcds in almost all parts, and it is *****.

[0038] If it removed having made into 21A, 32A, and 86A thickness of the 1st layer which is example 3 luminous layer, the 3-5 group compound semiconductor sample was produced like the example 1. When the electrode was formed like the example 1, it was referred to as LED and forward current was passed, blue luminescence with any clear sample was shown, and the brightness in 20mA was 20 or more mcds. The thickness of the 1st layer and relation with an external quantum efficiency of 20mA are shown in drawing 4.

[0039] If it removed having made into 150A thickness of the 1st layer which is example of comparison 2 luminous layer,

the 3-5 group compound semiconductor sample was produced like the example 1. When the electrode was formed like the example 1 and forward current was passed as LED, it was only emitting light palely slightly. The brightness in 20mA was 1/10,000 or less [of an example 1].

[0040] The sample shown in examples 4 and 5 and 6 drawing 5 was produced according to the approach described below. First, after 50A grew the InGa_N layer 1 of the non dope which is the 1st layer about the GaN layer 5 of the non dope which is the 5th layer in the range of 785 to 825 degrees C at 1100 degrees C, the GaAlN layer 2 of the non dope which is the 2nd layer was grown up at the same temperature as the 1st layer. [3 micrometers and] After growth, it heat-treated in order to check the thermal stability of the InGa_N layer 1 which is the 1st layer, and the photoluminescence spectrum (it may be hereafter described as PL spectrum) from the InGa_N layer 1 in heat treatment order was measured.

[0041] The change before and behind heat treatment of the peak intensity of the growth conditions of the sample produced by this example to Table 1, heat treatment conditions, and PL spectrum is summarized. In Table 1, the reinforcement of PL spectrum hardly changes with heat treatments, but any sample shows that the 2nd layer of this invention is important for the thermal stability of the 1st layer.

[0042]

[Table 1]

	成長条件				熱処理時の 圧力 ¹⁾	PL強度の 熱処理による変化 ²⁾
	第1及び第 2の層の成 長圧力	第1及び第 2の層の成 長温度	第2の層の AlN混晶 比	第2の層 の層厚		
実施例4	1気圧	825℃	0.2	300Å	1気圧	0%
実施例5	1/2気圧	785℃	0.2	300Å	1気圧	11%
実施例6	1/8気圧	725℃	0.3	210Å	1/8気圧	0%

1) Heat treatment conditions : the inside of the mixed-gas ambient atmosphere of nitrogen and the ammonia said volume, 1100 degrees C, 10 minutes.

2) The reduction to before heat treatment of PL spectral intensity after heat treatment is [0043] comparatively. After growing up InGa_N which is the example of comparison 3 1st layer, the temperature up of the supply of TMI and TEG was carried out to a stop and 1100 degrees C, and if it removed that 15A grew GaN, the sample was produced like the example 4. When PL spectrum of this sample was evaluated, it turned out that luminescence from InGa_N was not accepted but the crystallinity of the 1st layer has deteriorated optically during growth.

[0044]

[Effect of the Invention] The 3-5 group compound semiconductor of this invention has a quality defect few, and the light emitting device which shows the good high luminescence property of luminous efficiency can be offered by using this. Moreover, after growing up the layer containing In by the manufacture approach of the 3-5 group compound semiconductor of this invention, even if it grows up the p mold GaAlN at the temperature exceeding 1000 degrees C, a barrier layer is not degraded, and the 3-5 group compound semiconductor of high quality with few defects is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the configuration of the light emitting device of this invention (drawing showing the configuration of the light emitting device produced in the example 2).

[Drawing 2] Drawing showing the configuration of the light emitting device of this invention.

[Drawing 3] Drawing showing the configuration of the light emitting device of this invention (drawing showing the configuration of the light emitting device produced in the example 1).

[Drawing 4] Drawing showing the thickness of the 1st layer in LED produced in the example, and relation with an external quantum efficiency of 20mA (however, that whose thickness of the 1st layer is 50A is equivalent to an example 1, and the other thing is equivalent to an example 3.).

[Drawing 5] Drawing showing the configuration of the 3-5 group compound semiconductor produced in the examples 4, 5, and 6.

[Description of Notations]

1 ... the 1st layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) $In_x Ga_y Al_z N$

2 ... the 2nd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $Ga_x'Al_y'N$ (however, $x'+y'=1$, $0 < x' < 1$, $0 < y' < 1$)

3 ... the 3rd layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $Ga_x''Al_y''N$ (however, $x''+y''=1$, $0 < x'' < 1$, $0 < y'' < 1$)

4 ... the 4th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with general formula $Ga_a'Al_b'N$ (however, $a'+b'=1$, $0 < a' < 1$, $0 < b' < 1$)

5 ... the 5th layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $a+b=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$) $Ga_a Al_b N$

Si dope n mold GaN layer

6...p electrode

7...n electrode

8 ... a buffer layer

9 ... silicon on sapphire

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-116130

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/43			H 0 1 L 29/46	Z
21/205			21/205	
21/28	3 0 1		21/28	3 0 1 Z
33/00			33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

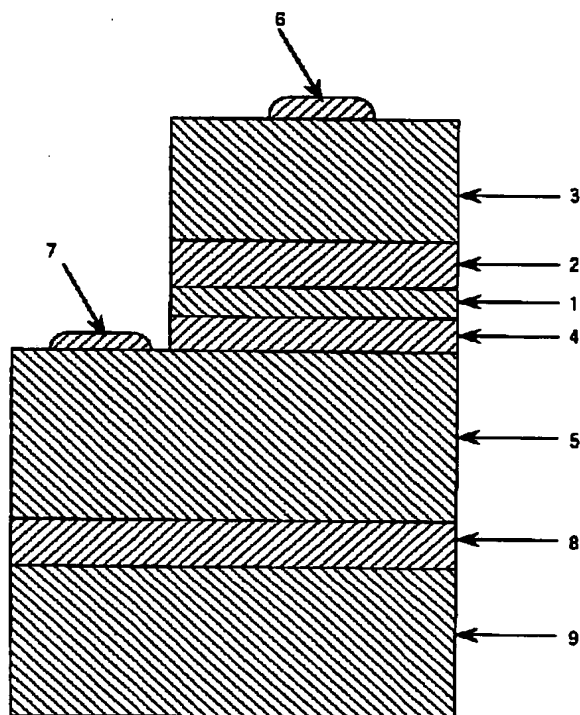
(21) 出願番号	特願平8-15228	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月31日	(72) 発明者	家近 泰 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-16651	(72) 発明者	小野 善伸 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平7(1995)2月3日	(72) 発明者	高田 朋幸 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-78671		
(32) 優先日	平7(1995)4月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-205954		
(32) 優先日	平7(1995)8月11日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体とその製造方法および発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 欠陥の少ない高品質の3-5族化合物半導体とその製造方法、及び該化合物半導体を用いた発光特性の良好な発光素子を提供する。

【解決手段】 サファイア基板9の鏡面研磨C面上に基板温度550℃で、トリメチルGaとNH₃を供給しGa_{0.7}Nのバッファ層8を形成した後、基板温度を1100℃まで上げシランを送りSiをドーパしたn型Ga_{0.7}N層5を成長させ、さらに同温度でノンドープのGa_{0.7}N層4を形成した。次に基板温度を780℃まで下げ、TEG、TMI、NH₃を用いて発光層のIn_{0.3}Ga_{0.7}N層1を成長させ、さらに同温度でTEG、TEA及びNH₃を送り保護層のGa_{0.8}Al_{0.2}N層2を形成した後、基板温度を1100℃に上げMgドーパしたGa_{0.7}N層3を成長させた。この3-5族半導体試料を炉から取出しN₂中熱処理してGa_{0.7}N層3を低抵抗のP型層にした後、P及びn電極6、7を付けて明瞭な青色発光素子が得られた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項2】一般式 $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層とが、積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項3】一般式 $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $\text{Ga}_{a'} \text{Al}_{b'} \text{N}$ (ただし、 $a'+b'=1$ 、 $0\leq a'\leq 1$ 、 $0\leq b'\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第4の層と、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項4】一般式 $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $\text{Ga}_{a'} \text{Al}_{b'} \text{N}$ (ただし、 $a'+b'=1$ 、 $0\leq a'\leq 1$ 、 $0\leq b'\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第4の層と、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項5】一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層の膜厚が50Å以

上1μm以下であることを特徴とする請求項1または4記載の3-5族化合物半導体。

【請求項6】一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層に含まれるSi、Ge、Zn、CdおよびMgの各元素の濃度がいずれも $1\times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、または5記載の3-5族化合物半導体。

【請求項7】一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層に含まれるMgの濃度が $10^{19}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1、4または5記載の3-5族化合物半導体。

【請求項8】一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を成長させた後に、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000℃を超える温度で成長させる3-5族化合物半導体の成長方法において、該第1の層を成長した後、該第3の層を成長させる前に、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層を、1000℃以下の温度で成長させることを特徴とする3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項9】請求項1、2、3、4、5、6または7のいずれかに記載の3-5族化合物半導体を用いたことを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は3-5族化合物半導体とその製造方法および発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外もしくは青色の発光ダイオードまたは紫外もしくは青色のレーザダイオード等の発光素子の材料として一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x<1$ 、 $0<y\leq 1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体が知られている。以下、上記一般式中のx、yおよびzをそれぞれIn濃度、Ga濃度およびAl濃度と記すことがある。該3-5族化合物半導体でIn濃度が10%以上のものはIn濃度に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に重要である。ところで、該3-5族化合物半導体には、これを用いた発光素子の実用化に際して、次のような大きな問題があった。すなわち、第1に該3-5族化合物半導体の結晶成長に用いることができる適切な基板がないこと、第2に該3-5族化合物半導体の熱安定性の問題である。以下この点について詳しく説明する。ま

ず、第1の問題は、該3-5族化合物半導体は、サファイア、GaAs、ZnO等の種々の基板の上に成膜することが試みられているが、格子定数や化学的性質が該3-5族化合物半導体と大きく異なるため、充分高品質の結晶が得られていないことである。このため、該3-5族化合物半導体と格子定数や化学的性質がよく似ているGaNの結晶をまず成長し、この上に該3-5族化合物半導体を成長することで優れた結晶を得ることが試みられている（特公昭55-3834号公報）。しかし、この場合でもIn濃度が増加するにつれて該3-5族化合物半導体とGaNの格子定数のずれが大きくなり、結晶性が低下し、欠陥が多くなることが知られている。したがって、高品質で高いInN混晶比の該3-5族化合物半導体を製造することが難しかった。

【0003】第2に、該化合物半導体のうちInを含むものは、Inを含まないものに比べて分解温度がかなり低いことが知られている。例えば、GaN、AlNおよびその混晶は1000℃以上でも比較的安定であるが、InNの熱分解温度は約600℃である。このため、Inを含む化合物半導体はIn組成にもよるが、一般的に1000℃を超える温度で結晶の劣化が生じ、欠陥が多くなる。

【0004】ところで、低電圧で駆動できる発光素子作製のためには、p型およびn型の電流注入層で活性層をはさむことが必要である。該化合物半導体ではn型のものを作製することは容易であるのに対して、p型のものを作製するのは非常に難しいことが知られている。

【0005】また、高いp型伝導を得るためには、アクセプタ型不純物をドーピングした層に熱アニール処理や電子線照射処理などの後処理がある場合がある。これらの処理は一般にアクセプタ型不純物をドーピングした層が表面に露出している場合に高い効果が期待できる。このため、p型の電流注入層は活性層より後に成長することが好ましい。更に、該化合物半導体ではInを含むものに対してInを含まないものの方が、容易にp型伝導を示すものが得られることが知られている。そこで、p型の電流注入層にはInを含まない $Ga_x \cdot Al_y \cdot N$ （ただし、 $x'' + y'' = 1$ 、 $0 < x'' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' < 1$ ）が用いられている。ところが、良好なp型伝導を示す該 $Ga_x \cdot Al_y \cdot N$ を得るためには1000℃を超える温度で成長させることが必要である。このため、p型の該 $Ga_x \cdot Al_y \cdot N$ を1000℃を超える温度で成長させる間にInを含む活性層が劣化してしまうという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、欠陥の少ない高品質の3-5族化合物半導体、およびInを含む層を成長させた後、p型不純物をドーピングしたGaAlNを1000℃を超える温度で成長させてもInを含む層を劣化させず、良好な発光特性を示す3-5族化合物半導

体の製造方法、さらに該3-5族化合物半導体を用いた良好な発光特性を示す発光素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、3-5族化合物半導体について種々検討の結果、特定の積層構造を有し、かつ一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる層を特定の薄い層とすることにより、欠陥の少ない高品質の3-5族半導体結晶が得られること、またInを含む層を成長し、つぎに比較的低温で保護層としてGaAlN層を成長させることで、該化合物半導体層の耐熱性が向上することを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は、[1]一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $Ga_{x'} \cdot Al_{y'} \cdot N$ （ただし、 $x' + y' = 1$ 、 $0 < x' \leq 1$ 、 $0 \leq y' < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $Ga_{x''} \cdot Al_{y''} \cdot N$ （ただし、 $x'' + y'' = 1$ 、 $0 < x'' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下である3-5族化合物半導体に係るものである。

【0009】また、本発明は、[2]一般式 $Ga_a Al_b N$ （ただし、 $a + b = 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層とが、積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下である3-5族化合物半導体に係るものである。

【0010】さらに、本発明は、[3]一般式 $Ga_a Al_b N$ （ただし、 $a + b = 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $Ga_{a'} \cdot Al_{b'} \cdot N$ （ただし、 $a' + b' = 1$ 、 $0 \leq a' \leq 1$ 、 $0 \leq b' \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第4の層と、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下である3-5族化合物半導体に係るものである。

【0011】本発明は、[4]一般式 $Ga_a Al_b N$ （ただし、 $a + b = 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $Ga_{a'} \cdot Al_{b'} \cdot N$ （ただし、 $a' + b' = 1$ 、 $0 \leq a' \leq 1$ 、 $0 \leq b' \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第4の層

と、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下である3-5族化合物半導体に係るものである。

【0012】本発明は、また[5]一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を成長させた後に、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000℃を超える温度で成長させる3-5族化合物半導体の成長方法において、該第1の層を成長した後、該第3の層を成長させる前に、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層を、1000℃以下の温度で成長させる3-5族化合物半導体の製造方法に係るものである。

【0013】そして、本発明は、[6]このような3-5族化合物半導体を用いる発光素子に係るものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の3-5族化合物半導体は、一般式 $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層と、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする。該第1の層の厚みが5Åより小さいかまたは90Åより大きいと、該化合物半導体を用いて発光素子とした場合、発光効率が充分でないので好ましくない。

【0015】第1の層に不純物をドーピングすることで、第1の層のバンドギャップとは異なる波長で発光させることができる。これは不純物からの発光であるため、不純物発光とよばれる。不純物発光の場合、発光波長は第1の層の3族元素の組成と不純物元素により決まる。この場合、表示用発光素子では第1の層のIn濃度は5%以上が好ましい。In濃度が5%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、肉眼に充分な明るさを感じることができないので好ましくない。In濃度を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。不純物発光に適した不純物として

は、2族元素が好ましい。2族元素のなかでは、Mg、Zn、Cdをドーピングした場合、発光効率が高いので好適である。特にZnが好ましい。これらの元素の濃度は、 $10^{18}\sim 10^{22}/\text{cm}^3$ が好ましい。第1の層はこれらの2族元素とともにSiまたはGeを同時にドーピングしてもよい。Si、Geの好ましい濃度範囲は $10^{18}\sim 10^{22}/\text{cm}^3$ である。

【0016】不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになる。このため、高い色純度が要求される場合、または狭い波長範囲に発光パワーを集中させることが必要な場合にはバンド端発光を利用する。バンド端発光による発光素子を実現するためには、第1の層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Ge、Zn、CdおよびMgの各元素の濃度がいずれも $10^{19}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10^{18}/\text{cm}^3$ 以下である。

【0017】バンド端発光の場合、発光波長は第1の層の3族元素の組成で決まる。可視部で発光させる場合、In濃度は10%以上が好ましい。In濃度が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、肉眼に充分な明るさを感じることができない。In濃度を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0018】上述の構造の第1の層は高品質の結晶性を有するが、熱的な安定性が充分でない場合がある。以下に述べる層構造により、第1の層が熱的な劣化を受けることなく次の層以降の成長を行なうことができ、更に高い発光効率の発光素子が製造できる。すなわち、本発明の3-5族化合物半導体は、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $\text{Ga}_{x'} \text{Al}_{y'} \text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $\text{Ga}_{x''} \text{Al}_{y''} \text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0<x''\leq 1$ 、 $0\leq y''<1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが5Å以上90Å以下であることを特徴とする。該第1の層の厚みは、10Å以上80Å以下が好ましい。

【0019】第2の層の厚みは50Å以上1μm以下が好ましい。さらに好ましくは70Å以上5000Å以下である。層厚が50Åより小さい場合、第1の層の耐熱性が充分でなく、第3の層の成膜中に劣化を起こし、1μmより大きい場合には最終的に素子化した場合、充分な発光強度が得られないので好ましくはない。

【0020】第2の層のAlの濃度(x'')は活性層の熱安定性という点では $0.05\leq x''$ が好ましい。ただし、Al濃度が高くなるにつれて電気抵抗が増す傾向があり、素子の電気抵抗が特に高くない範囲としては

$x'' \leq 0.5$ が好ましい。さらに好ましい Al 濃度の範囲は、 $0.1 \leq x'' \leq 0.45$ である。第2の層は p 型であることが電気的特性の観点からは好ましい。第2の層が p 型を示すためには、アクセプタ不純物を高濃度にドーピングする必要がある。アクセプタ型不純物としては、具体的には 2 族元素が挙げられる。これらのうちでは、Mg、Zn が好ましく、Mg がさらに好ましい。ただし、第2の層が p 型伝導を示すためには、第2の層には $10^{20}/\text{cm}^3$ 程度以上の高濃度のアクセプタ型不純物がドーピングされていることが好ましいが、第2の層が高濃度に不純物を含む場合、結晶性が低下し、かえって素子としての特性を悪化させる場合がある。このような場合には、不純物濃度を低くする必要がある。結晶性を低下させない不純物濃度の範囲としては、好ましくは $10^{19}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $10^{18}/\text{cm}^3$ 以下である。

【0021】最上部に設けた p 型層は、成長後にアニール処理によりさらに低抵抗化してもよい。この p 型の第3の層、第2の層、および第1の層を部分的にエッチングにより取り除いて n 型層を露出させ、露出した部分に n 電極を設け、また p 型の第3の層に直接 p 電極を設けて発光素子とし、これらの電極を通じて順方向に電流を流すことで、目的とする発光を得ることができる。第1の 3-5 族化合物半導体の層については、前記と同様である。

【0022】本発明の 3-5 族化合物半導体を用いた発光素子の構造の例を図1と図2に示す。図1は、第5の層の上に、第1の層を成長し、第1の層の上に、第1の層よりも大きなバンドギャップを持つ第2の層を成長し、さらに第5の層とは異なる伝導性の第3の層を成長した例である。電極は第5の層と第3の層に形成されており、2つの電極に電圧を加えることで電流が流れ、第1の層で発光する。図2は第2の層に第5の層とは異なる伝導性を持たせたものである。図1の例と同様に、電圧を加えることで発光する。結晶成長の容易さから、図1の例では第5の層は n 型、第3の層は p 型とするのが一般的である。第3の層がない図2の例では、第2の層が p 型である。

【0023】ここで、n 型の第5の層は不純物が高濃度にドーピングされているため結晶性が低下している場合がある。このような場合には、n 型の第5の層と第1の層が直接接していると、発光効率や電気的特性が低下することがある。そこで、n 型の第5の層と第1の層の間に不純物濃度の低い第4の層を設けることで、このような問題を低減できることがある。この例を図3に示す。

【0024】すなわち、本発明の 3-5 族化合物半導体は、一般式 $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $\text{Ga}_{a'}\text{Al}_{b'}\text{N}$ (ただし、 $a'+b'=1$ 、 0

$\leq a' \leq 1$ 、 $0 \leq b' \leq 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第4の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第1の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが 5 Å 以上 90 Å 以下であることを特徴とする

n 型不純物として Si を用いる場合、この不純物濃度が低い第4の層における好ましい Si の濃度は $10^{18}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下である。また、好ましい層厚の範囲は 10 Å 以上 1 μm 以下であり、さらに好ましくは、20 Å 以上 5000 Å 以下である。層厚が 10 Å より小さい場合、その効果は充分でなく、また 1 μm より大きい場合、電気的特性を低下させるので好ましくない。

【0025】これまでに述べた本発明の 3-5 族化合物半導体の積層構造を組み合わせて、さらに高い発光効率を有する発光素子を提供できる 3-5 族化合物半導体が挙げられる。すなわち、本発明の 3-5 族化合物半導体は、一般式 $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第5の層と、該第5の層より不純物濃度が小さい一般式 $\text{Ga}_{a'}\text{Al}_{b'}\text{N}$ (ただし、 $a'+b'=1$ 、 $0 \leq a' \leq 1$ 、 $0 \leq b' \leq 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第4の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第1の層と、一般式 $\text{Ga}_{x'}\text{Al}_{y'}\text{N}$ (ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0 < x' \leq 1$ 、 $0 \leq y' < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第2の層と、一般式 $\text{Ga}_{x''}\text{Al}_{y''}\text{N}$ (ただし、 $x''+y''=1$ 、 $0 < x'' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体からなる第3の層とが、この順に積層してなる構造を有し、該第1の層の厚みが 5 Å 以上 90 Å 以下であることを特徴とする。この少なくとも 5 層からなる 3-5 族化合物半導体を用いることにより、優れた発光効率を有する発光素子が得られる。図3に該発光素子の積層構造の例を示す。なお、図1、図2および図3に示した発光素子の例では、発光層は 1 つの層であるが、発光層として機能する層は複数の層の積層構造であってもよい。発光層として機能する具体的な積層構造としては、複数の発光層がこれよりバンドギャップの大きい層と積層されたいわゆる多重量子井戸構造が挙げられる。本発明の 3-5 族化合物半導体用基板としては、Si、SiC、サファイア等を用いることができる。これらの基板を用いる場合、基板上にまず低温で AlN、GaN、または一般式 $\text{Ga}_s\text{Al}_t\text{N}$ (ただし、 $s+t=1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$) で表される化合物半導体、またはこれらの積層構造をバッファ層として成長し、つぎに本発明の 3-5 族化合物半導体を成長することで結晶性の高い該化

合物半導体を成長できる。なお、本発明の半導体において、効率よく第1の層に電荷を閉じ込めるためには、第1の層に接する2つの層のバンドギャップが第1の層より0.1eV以上大きいことが好ましい。さらに好ましくは0.3eV以上である。

【0026】本発明の3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エビタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが挙げられる。なお、MBE法を用いる場合、窒素原料としては、窒素ガス、アンモニア、及びその他の窒素化合物を気体状態で供給する方法である気体ソース分子線エビタキシー（以下、GSMBEと記すことがある。）法が一般的に用いられている。この場合、窒素原料が化学的に不活性で、窒素原子が結晶中に取り込まれにくいことがある。その場合には、マイクロ波などにより窒素原料を励起して、活性状態にして供給することで、窒素の取り込み効率を上げることができる。

【0027】MOVPE法の場合、以下のような原料を用いることができる。3族元素の原料として、トリメチルガリウム〔 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、以下TMGと記すことがある。〕、トリエチルガリウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ 、以下TEGと記すことがある。〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Ga}$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリエチルアルミニウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、以下TEAと記すことがある。〕、トリイソブチルアルミニウム〔 $i\text{-(C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、以下TEAと記すことがある。〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Al}$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は前記と同じ定義である。）、トリメチルインジウム〔 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 、以下TMIと記すことがある。〕、トリエチルインジウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ 〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{In}$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は前記と同じ定義である。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0028】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、ト-ブチルアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。MOVPE法で本発明の3-5族化合物半導体を成長する場合、成長圧力は1気圧以下0.001気圧以上が好ましい。成長圧力が1気圧より高い場合、原料の使用効率が低く、また成長膜の膜厚の均一性が低下する場合がある。成長圧力が低くなるにつれて、膜厚の均一性が向上するが、0.001気圧より小さくても均一性の向上にはあ

まり効果がなく、かえって結晶性が低下する場合がある。更に好ましい成長圧力の範囲は1気圧以下0.01気圧以上である。

【0029】以下特に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0\leq z<1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を成長させた後に、一般式 $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ （ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000℃を超える温度で成長させる3-5族化合物半導体の成長方法について説明する。本発明の3-5族化合物半導体の製造方法は、第1の層を成長した後、第3の層を成長させる前に、一般式 $\text{Ga}_x'\text{Al}_y'\text{N}$ （ただし、 $x'+y'=1$ 、 $0<x'\leq 1$ 、 $0\leq y'<1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層を、1000℃以下の温度で成長させることを特徴とする。MOVPE法で成膜する場合、第2及び第3の層の成長は水素を含まない雰囲気で行なうことが好ましい。水素を含んだ雰囲気で成長させた場合、第1の層が劣化し、良好な特性の素子を作製することができない。

【0030】ここで、前記の第2の層の成長温度は、1000℃以下であり、400℃以上1000℃以下であることが好ましい。さらに好ましくは500℃以上900℃以下である。成膜温度が高すぎる場合、活性層である第1の層が第2の層の成膜中に劣化を起し、最終的に発光素子とした場合、活性層中の各元素の組成から期待される発光色を示さなかったり、発光強度が充分でないなどの問題が生じる。また、成膜温度が低すぎる場合、成膜速度が小さくなり、実用的でない。

【0031】この3-5族化合物半導体の製造方法の場合、第1の層の膜厚は5Å以上500Å以下であることが好ましい。特に発光強度が大きい発光素子として用いる場合には、5Å以上90Å以下であることが好ましい。膜厚が5Åより小さいかまたは500Åより大きいと、該化合物半導体を用いて発光素子とした場合、発光効率が充分でないので好ましくない。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

図3に示す構造の発光素子を作製した。以下、図3に基づいて説明する。ここで、3-5族化合物半導体層は、有機金属気相成長法により作製した。なお、n型ドーパントとしてSiをドーブするために、窒素で希釈したシラン(SiH_4)を、p型ドーパントとしてMgをドーブするために、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム〔 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 、以下 Cp_2Mg と記すことがある。〕を用いた。基板としてサファイアのC面を鏡面研磨したもの9を有機洗浄して用いた。まず、水素をキャ

リアガスとし、1100℃で塩化水素ガスを供給して、反応炉および基板のクリーニングを行なった。クリーニング終了後、基板温度550℃で、TMGとアンモニアを供給して膜厚500ÅのGa_{0.8}Nのバッファ層8を形成した。次に基板温度を1100℃まで上げ、TMG、アンモニア、及びシランガスを供給して、Siをドーパしたn型キャリア濃度 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、膜厚約3μmのGa_{0.8}N層5を成長し、さらに同じ温度にてノンドープのGa_{0.8}N層4を1500Å成長した。Siドーパ層およびノンドープ層の成膜速度は、各々1000Å/分、200Å/分であった。

【0033】次に基板温度を785℃まで下げ、キャリアガスを窒素に換え、TEG、TMI及びアンモニアをそれぞれ0.04sccm、0.08sccm、4slm供給して、発光層であるIn_{0.3}Ga_{0.7}N層1を70秒間成長した。さらに、同じ温度にてTEG、TEA及びアンモニアをそれぞれ0.032sccm、0.008sccm、4slm供給して、保護層であるGa_{0.8}Al_{0.2}N層2を10分間成長した。ただし、slmおよびsccmとは気体の流量の単位で、1slmは1分当たり、標準状態で1リットルの体積を占める重量のガスが流れていることを示し、1000sccmは1slmに相当する。なお、この2層の層厚に関しては、同一の条件でより長い時間成長した層の厚さから求めた成長速度が43Å/分、30Å/分であるので、上記成長時間から求められる層厚はそれぞれ50Å、300Åと計算できる。

【0034】次に、基板温度を1100℃まで上げ、Cp₂Mg、およびアンモニアを供給して40秒間の空流し工程を行ったのち、TMG、Cp₂Mgおよびアンモニアを供給してMgをドーパしたGa_{0.8}N層3を5000Å成長した。以上により作製した3-5族化合物半導体試料を反応炉から取り出したのち、窒素中で800℃、20分アニール処理を施し、MgをドーパしたGa_{0.8}N層を低抵抗のp型層にした。こうして得た試料に常法により電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に電流を流したところ、発光波長4570Åの明瞭な青色発光を示した。20mAでの輝度1200mcdであった。

【0035】実施例2

図1に示す構造の発光素子を作製した。以下、図1に基づいて説明する。窒化ガリウム系半導体は、MOVPE法による気相成長により作製された。基板はサファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長は、まず水素中で基板を1100℃に加熱し、この状態でHClガスにより反応炉、サセプタおよび基板を気相エッチングした。HClガスを止めた後、さらに水素中、1100℃で基板のクリーニングを行なった。次に、バッファ層として600℃でTMGとアンモニアに

よりGa_{0.8}Nを500Å成膜した後、TMG、アンモニアおよびドーパントとしてシラン(SiH₄)を用いて1100℃でSiをドーパしたGa_{0.8}N層5を3μmの厚みで成膜した。

【0036】800℃まで降温した後、キャリアガスを水素から窒素に換え、TEG、TMI、TEAを用いて、In_{0.17}Ga_{0.83}N層1を60Å、Ga_{0.8}Al_{0.2}Nの層2を300Å成長した。次に、温度を1100℃に昇温し、TMG、アンモニアおよびドーパントとしてビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム〔(CH₃C₅H₄)₂Mg、以下、MCP₂Mgと記すことがある。〕を用いてMgをドーパしたGa_{0.8}Nの層3を5000Å成長した。成長終了後、基板を取り出し、窒素中800℃で熱処理を行なった。このようにして得られた試料を常法に従い、電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に20mAの電流を流したところ、明瞭な青色発光を示し、輝度は120mcdであった。

【0037】比較例1

InGa_{0.8}N層の厚みを100Åとしたことを除いては実施例2と同様にしてLEDを作製し、実施例2と同様の評価を行なったところ、試料のごく一部で青色発光を示したものの、ほとんどの部分で輝度は10mcd以下であった。

【0038】実施例3

発光層である第1の層の層厚を21Å、32Å、86Åとしたことを除いては、実施例1と同様にして3-5族化合物半導体試料を作製した。実施例1と同様にして電極を形成してLEDとし、順方向電流を流したところいずれの試料も明瞭な青色発光を示し、20mAでの輝度は20mcd以上であった。第1の層の層厚と20mAでの外部量子効率の関係を図4に示す。

【0039】比較例2

発光層である第1の層の層厚を150Åとしたことを除いては、実施例1と同様にして3-5族化合物半導体試料を作製した。実施例1と同様にして電極を形成しLEDとして順方向電流を流したところ、わずかに青白く発光するのみであった。20mAでの輝度は実施例1の1万分の1以下であった。

【0040】実施例4、5、6

図5に示す試料を、以下述べる方法に従い作製した。まず、1100℃で第5の層であるノンドープのGa_{0.8}N層5を3μm、785℃から825℃の範囲で第1の層であるノンドープのInGa_{0.8}N層1を50Å成長した後、第1の層と同じ温度で第2の層であるノンドープのGa_{0.8}Al_{0.2}N層2を成長した。成長後、第1の層であるInGa_{0.8}N層1の熱的安定性を確認するために熱処理を行ない、熱処理前後でのInGa_{0.8}N層1からのフォトルミネッセンススペクトル(以下、PLスペクトルと記すこと

がある。)を測定した。

【0041】表1に、本実施例で作製した試料の成長条件、熱処理条件、およびPLスペクトルのピーク強度の熱処理前後の変化をまとめる。表1から、いずれの試料も熱処理によりPLスペクトルの強度がほとんど変化し

ておらず、本発明の第2の層が第1の層の熱的安定性に重要であることが分かる。

【0042】

【表1】

	成長条件				熱処理時の 圧力 ¹⁾	PL強度の 熱処理による変化 ²⁾
	第1及び第2の層の成長圧力	第1及び第2の層の成長温度	第2の層のAlN組成比	第2の層の層厚		
実施例4	1気圧	825℃	0.2	300Å	1気圧	0%
実施例5	1/2気圧	785℃	0.2	300Å	1気圧	11%
実施例6	1/8気圧	725℃	0.3	210Å	1/8気圧	0%

1) 熱処理条件：チッ素とアンモニア同体積の混合ガス雰囲気中、1100℃、10分。

2) 熱処理後のPLスペクトル強度の熱処理前に対する減少の割合

【0043】比較例3

第1の層であるInGa_xNを成長後にTMIとTEGの供給を止め、1100℃まで昇温し、Ga_zNを15Å成長したことを除いては実施例4と同様にして試料を作製した。この試料のPLスペクトルを評価したところ、InGa_xNからの発光が認められず、成長中に第1の層の結晶性が光学的に劣化していることが分かった。

【0044】

【発明の効果】本発明の3-5族化合物半導体は、欠陥が少なく高品質であり、これを用いることにより発光効率の高い良好な発光特性を示す発光素子を提供することができる。また、本発明の3-5族化合物半導体の製造方法により、Inを含む層を成長させた後、p型GaAlNを1000℃を超える温度で成長させても活性層を劣化させず、欠陥の少ない高品質の3-5族化合物半導体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の構成を示す図（実施例2で作製した発光素子の構成を示す図）。

【図2】本発明の発光素子の構成を示す図。

【図3】本発明の発光素子の構成を示す図（実施例1で作製した発光素子の構成を示す図）。

【図4】実施例で作製したLEDでの、第1の層の層厚

と20mAでの外部量子効率の関係を示す図（ただし、第1の層の層厚が50Åのものは実施例1に相当し、それ以外のものは実施例3に相当する。）。

【図5】実施例4、5、6で作製した3-5族化合物半導体の構成を示す図。

【符号の説明】

1... 一般式In_xGa_yAl_zN（ただし、x+y+z=1、0<x<1、0<y<1、0≤z<1）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層

2... 一般式Ga_{x'}Al_{y'}N（ただし、x'+y'=1、0<x'≤1、0≤y'<1）で表される3-5族化合物半導体からなる第2の層

3... 一般式Ga_{x''}Al_{y''}N（ただし、x''+y''=1、0<x''≤1、0≤y''<1）で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層

4... 一般式Ga_{a'}Al_{b'}N（ただし、a'+b'=1、0≤a'≤1、0≤b'≤1）で表される3-5族化合物半導体からなる第4の層

5... 一般式Ga_aAl_bN（ただし、a+b=1、0≤a≤1、0≤b≤1）で表される3-5族化合物半導体からなる第5の層

Siドープn型Ga_zN層

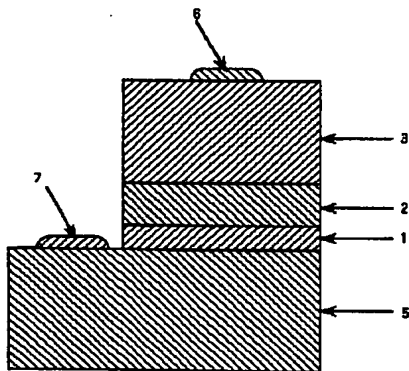
6... p電極

7... n電極

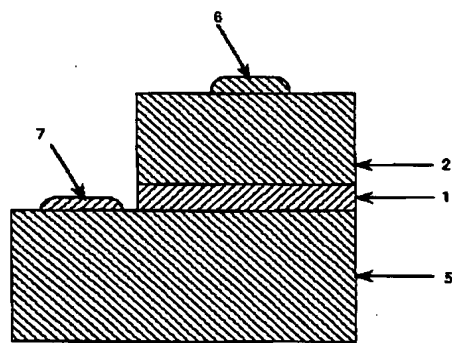
8... バッファ層

9... サファイア基板

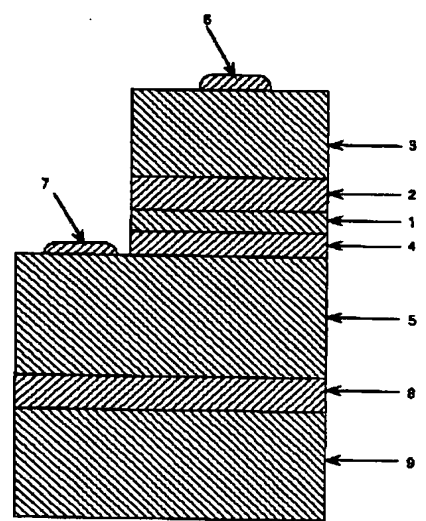
【図1】



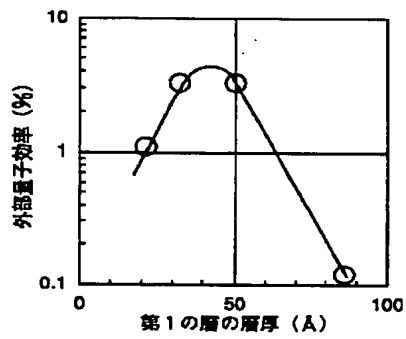
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

